

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 2月15日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第035247号

出 願 人

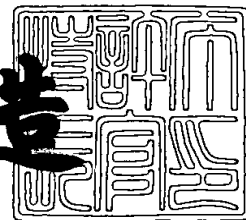
Applicant(s):

三菱化学株式会社

2001年 5月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3041893

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroyoshi TSUCHIYA et al

GAU:

SERIAL NO: 09/848,439

EXAMINER:

FILED: May 4, 2001

FOR: WATER-ABSORBING COMPOSITES, PREPARATION PROCESSES THEREOF AND WATER-ABSORBING ARTICLES

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International PCT Application Number PCT/JP99/06176, filed November 5, 1999, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☐ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	10/330283	NOVEMBER 6, 1998
JAPAN	11/35247	FEBRUARY 15, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

William E. Beaumont
Registration No. 30,996



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

【書類名】 特許願

【整理番号】 J03111

【提出日】 平成11年 2月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A61F 13/15
B01J 20/26

【発明の名称】 吸水性物品

【請求項の数】 11

【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社四日市
事業所内

【氏名】 加藤 浩二

【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社四日市
事業所内

【氏名】 伊藤 喜一

【特許出願人】
【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代表者】 三浦 昭

【代理人】
【識別番号】 100103997

【弁理士】
【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

特平 1 1 - 0 3 5 2 4 7

【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【ブルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸水性物品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 気相中で、シート状繊維質基材の片面に、重合途上の吸水性樹脂粒子を付着させる工程を経て製造した、片面に吸水性樹脂粒子が結着している吸水材が、その繊維質基材面が吸水面となるように配置されていて、吸収されるべき水性液体が該繊維質基材を通過して該吸水性樹脂粒子と接触するように構成されていることを特徴とする吸水性物品。

【請求項 2】 シート状繊維質基材が不織布であることを特徴とする、請求項 1 記載の吸水性物品。

【請求項 3】 シート状繊維質基材が直径 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の繊維から成る不織布であることを特徴とする、請求項 1 記載の吸水性物品。

【請求項 4】 シート状繊維質基材の目付量が $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の吸水性物品。

【請求項 5】 吸水性樹脂粒子の少くとも一部は、一次粒子が相互に結合した凝集粒子であって、かつ凝集粒子を構成する一次粒子の一部は該繊維質基材に結着していないことを特徴とする、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の吸水性物品。

【請求項 6】 吸水性樹脂粒子のうち凝集粒子の比率が 80 重量%以上であり、その粒径は実質的に $100 \sim 3000 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする、請求項 5 に記載の吸水性物品。

【請求項 7】 吸水性樹脂粒子が表面架橋されていることを特徴とする、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の吸水性物品。

【請求項 8】 吸水材が、吸水性樹脂粒子を $50 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 含有していることを特徴とする、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の吸水性物品。

【請求項 9】 吸水材の吸水性樹脂粒子側に、フラッフパルプから成る層が積層されていることを特徴とする、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の吸水性物品。

【請求項 10】 吸水材の両面にフラッフパルプから成る層が積層されてお

り、かつ吸水性樹脂粒子側に積層されているフラッフパルプから成る層の目付量が、繊維質基材側に積層されているフラッフパルプから成る層の目付量よりも大きいことを特徴とする、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の吸水性物品。

【請求項 1 1】 吸水材の吸水性樹脂粒子側に積層されているフラッフパルプから成る層の目付量が $80 \sim 250 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする、請求項 9 又は 1 0 に記載の吸水性物品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は吸水性物品、特に水性液体の吸収速度が大きく、しかも圧力が加わっても吸収した水性液体を放出することの少ない、吸水性物品に関するものである。本発明に係る吸水性物品は、特にいわゆる紙おむつとして用いるのに好適であるが、他にも生理用ナプキンなど吸水性物品が用いられている種々の用途に好適である。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

水性液体を吸収する素材として吸水性樹脂粒子を用いた吸水性物品が、いわゆる紙おむつや生理用ナプキンなどとして広く用いられている。従来の吸水性物品は、水性液体を吸収する吸水材として、主にパルプのような繊維質基材中に吸水性樹脂粒子を分散させたり、2 枚のシート状繊維質基材の間に吸水性樹脂粒子を挟み込んだりしたものを用いている。市場で流通している紙おむつや生理用ナプキンは、この吸水材を中心として、これに機械的強度、漏水防止、吸収されるべき水性液体の分散浸透性及び使用時の感触などを向上させるために、ポリオレフィンシート、紙、パルプ、不織布などを適宜積層した構造を有している。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

従来のこのような吸水性物品の問題点の一つは、吸水性樹脂粒子が繊維質基材に機械的に係合して保持されているだけなので、流通過程や使用中に吸水性樹脂粒子が移動して、吸水材中で樹脂粒子の片寄りを生じ易いことである。この問題

に対する解決策として、繊維質基材と吸水性樹脂粒子とを接着剤で接着する方法があるが、この方法は吸水性樹脂粒子が水性液体を吸収して膨潤するのを阻害する傾向があり、満足すべき吸水性物品を与えない。また、他の問題点としては、吸水性物品は、吸収すべき水性液体と接触した際に迅速にこれを吸収し、且つ圧力が加わっても吸収した液体を容易には放出しないことが求められるが、上述したような従来の吸水性物品は、これらの特性において未だ満足すべきものではない。従って本発明は、これらの点において改良された吸水性物品を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る吸水性物品は、気相中でシート状繊維質基材の片面に、重合途上の吸水性樹脂粒子を付着させる工程を経て製造した、片面に吸水性樹脂粒子が結着している吸水材が、その繊維質基材面が吸水面となるように配置されていて、吸収されるべき水性液体が該繊維質基材を通過して該吸水性樹脂粒子と接触するように構成されていることを特徴とするものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明について詳細に説明すると、本発明では吸水性物品の生体をなす吸水材として、気相中で、シート状繊維質基材の片面に、重合途上の吸水性樹脂粒子を付着させる工程を経て製造した、繊維質基材の片面に吸水性樹脂粒子が結着している吸水材を用いる。吸水性樹脂を与えるモノマー水溶液を、液滴状で気相中を落下させながら重合させて、吸水性樹脂粒子を製造すること、及びその際に重合途上の粒子を繊維質基材と接触させて粒子の粘着力により粒子を繊維質基材に付着させ、この状態で重合を完了させて繊維質基材に吸水性樹脂粒子が結着した吸水材を製造することは公知である（特開平5-132502、5-132503、6-211904、9-67403、9-255704、及び9-286864号の各公報参照）。吸水性樹脂を与えるモノマーとしては種々のものが提案されており、本発明ではこれらのいずれのモノマーから製造された吸水性樹脂粒子をも用いることができる。

【0 0 0 6】

現在、主に用いられている吸水性樹脂の原料は、アクリル酸をアルカリ金属水酸化物又は水酸化アンモニウムで部分中和したアクリル酸の部分中和物に、架橋剤としてこれと共重合し得る他のポリビニル系モノマーを少量添加したものであるが、本発明においてもこれを原料とする吸水性樹脂を用いるのが好ましい。また、重合開始剤としては、酸化剤と還元剤との組合せから成るレドックス系重合開始剤が主に用いられており、本発明で用いる吸水材を製造する際もこれを用いるのが好ましい。本発明で用いる吸水材は、基本的にこれら公知の方法で製造することができる。吸水性樹脂粒子（一次粒子）の粒径は通常 $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ である。

【0 0 0 7】

本発明で用いる吸水材は、吸水性樹脂粒子（一次粒子）の少くとも一部が相互に結着して凝集粒子を構成しており、かつ凝集粒子を構成する一次粒子の一部は繊維質基材に結着していないものであることが好ましい。このような凝集粒子は比表面積が大きいので吸水速度が大きく、かつ凝集粒子を構成する一次粒子の一部でしか繊維質基材に結着していないので、吸水して膨潤するに際し繊維質基材から受ける拘束が小さく、吸水能に優れている。また、凝集粒子を構成する一次粒子同士の接合面は一体化しているので、吸水前は勿論のこと吸水後においても、凝集粒子が一次粒子に崩壊して繊維質基材から脱落することが少ない。凝集粒子は吸水性樹脂粒子の 50 重量%以上、特に 80 重量%以上を占めているのが好ましい。一般に凝集粒子の比率が大きいほど吸水材としての性能が優れている。凝集粒子の粒径は実質的に $100 \sim 3000 \mu\text{m}$ の範囲にあるのが好ましい。粒子径が $100 \mu\text{m}$ より小さいと、吸水性能が十分に発現しない。また粒径が $3000 \mu\text{m}$ より大きくなると、繊維質基材との接着力が弱くなる。また、吸水性樹脂は吸水材中に通常 $50 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 、となるように含有させるが、 $100 \sim 250 \text{ g/m}^2$ 、特に $130 \sim 220 \text{ g/m}^2$ となるように含有させるのが好ましい。吸水性樹脂粒子の含有量が少ないと、当然のことながら吸水能が小さくなる。また、含有量が多過ぎることは不経済であり、かつ繊維質基材と結着する一次粒子の比率が減少して基材との結着力が弱くなる。

【0008】

繊維質基材は、吸水性樹脂粒子を保持し、かつ水性液体と接触した際にこれを吸収・分散させて吸水性樹脂粒子に伝達する作用をするものであり、セルロースのような親水性繊維から成るものを用いるのが好ましいが、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、アセテートなどのような（半）合成繊維から成るものを用いることもできる。繊維質基材の形態としてはシート状であれば任意のものを用いることができるが、繊維間の空隙が大きいものが好ましく通常は不織布を用いるのが好ましい。不織布を用いると、吸水性樹脂粒子が繊維と結着し易く、かつ樹脂粒子が表面のみならず内部にまで侵入した吸水材が得られる。繊維質基材の繊維の太さは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、また繊維質基材の目付量は $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 、特に $20 \sim 50 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましい。

【0009】

このような吸水材は、例えば特願平 10-330283 号に記載されている方法に従って、吸水性ポリマーを与える重合性モノマー水溶液をレドックス系重合開始剤により重合開始させ、気相中で液滴状で重合させつつ落下させ、重合途上の粒子としてシート状繊維質基材と接触させて粒子をシート状繊維質基材に付着させると共に、気相中及び／又はシート状繊維質基材上で重合途上の粒子を相互に接触させて凝集粒子を形成させ、次いでシート状繊維質基材上で重合を完結させることにより製造することができる。重合途上の粒子は、シート状繊維質基材に接触したときに、その粘着力で基材に付着し得るように十分な粘着力を有していることが必要であり、そのためには粒子の重合率は 97% 以下であることが望ましい。また、粒子は、基材と接触したときにその形状をほぼ維持し得るだけの粘度を有していることが必要であり、モノマー水溶液の濃度にもよるが重合率は 80% 以上に達していることが望ましい。また、凝集粒子の比率や粒径は、主として気相中における重合途上の粒子の、密度や分布状態、流動状態などを適宜調節することにより制御することができる。

【0010】

シート状繊維質基材上での粒子の重合に際しては、架橋剤を付与して粒子の表面を選択的に架橋させるのが好ましい。例えばシート状繊維質基材に重合途上の

粒子を付着させたのち、これにエチレングリコールジグリシジルエーテル等の架橋剤を添加し、次いで加熱して重合を完了させればよい。また、生成した吸水性樹脂粒子を含む吸水材は、必要に応じて水蒸気などで処理して、残存しているアクリル酸などのモノマーを除去する。繊維質基材に付着した重合途中の粒子から抽出等によりモノマーを除去したのち加熱して重合を完了させることにより、モノマー含有率の少ない吸水性樹脂粒子を含む吸水材を得ることもできる。

【0011】

本発明に係る吸水性物品は、上記のようにして得た繊維質基材と吸水性樹脂とから成る吸水材を主たる吸水性部品とし、これに吸水性物品に常用されているフラッフパルプ、紙、不織布、ポリオレフィンフィルムなどを適宜組合せて構成されるが、吸水材は繊維質基材側が吸水面となるように配置される。すなわち吸収されるべき水性液体は、吸水材の繊維質基材を通過して吸水性樹脂粒子に到達する。このようにすることにより、吸収が速やかで、かつ圧力が加わっても吸収した水性液体を放出することの少ない吸水性物品が得られる。

【0012】

吸水性物品、特にいわゆる紙おむつや生理用ナプキンなどには、使用時に身体への適応性を高めるため、フラッフパルプなど嵩高性を与える素材が用いられているが、本発明に係る吸水性物品も、フラッフパルプのような嵩高性を与える素材の層を含んでいるのが好ましい。フラッフパルプ層は吸水性樹脂側に配置するのが好ましく、その目付量は $80 \sim 250 \text{ g/m}^2$ 、特に $100 \sim 220 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましい。フラッフパルプ層を吸水材の両面に配置する場合には、繊維質基材側よりも吸水性樹脂側の目付量の方が大きくなるようにするのが好ましい。繊維質基材側に目付量の大きいフラッフパルプ層を配置すると、吸収されるべき水性液体は、親水性のフラッフパルプの層を通過して吸水材に到達するので、吸収の主体となる吸水材での吸収が遅くなる。また、吸水性樹脂粒子に吸収されている水と異なり、フラッフパルプに吸収されている水は放出され易いので、吸水後の吸水性物品に圧力が加わると、水が搾り出され易い。

【0013】

本発明に係る吸水性物品の水性液体の吸収速度、及び吸収後の吸水性物品を加

圧したときの水の放出に関する実験例を示すと、図示の如き図 1 ～図 5 の 5 種類のおむつを作成し、その人口尿に対する吸収速度及び吸収した人口尿の加圧による放出量を測定した。これらのおむつにおいて、吸水面は図の上面である。図 1 ～図 4 のおむつは、ポリエチレンフィルム（目付量 20 g/m^2 ）、フラッフパルプ層（目付量 110.5 g/m^2 ）、下記の方法により製造した吸水材、ティッシュ紙（目付量 18 g/m^2 ）及びポリエステル繊維の不織布（目付量 30 g/m^2 ）を図示の如く積層した構造を有しており、図 5 のおむつは本発明で用いる繊維質基材の片面にのみ吸水性樹脂粒子が結着している吸水材の代りに、フラッフパルプ中に吸水性樹脂粒子を均一になるように分散させたパルプミックスを用いた。

【0014】

吸水性樹脂としては、水酸化ナトリウムで 60% 中和したアクリル酸に、N, N' - メチレンビスアクリルアミドをアクリル酸に対して 0.07 モル%（中和前基準）となるように添加した部分中和したアクリル酸水溶液（モノマー濃度 50 重量%）237.4 重量部に、30 重量% 過酸化水素水溶液 9 重量部を加えた溶液 A と、同じアクリル酸水溶液 237.4 重量部に L - アスコルビン酸 1.0 重量部を加えた溶液 B とを反応させて得たものを用いた。溶液 A と溶液 B とを、床面にポリエステル不織布（繊維径 $25 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付量 35 g/m^2 ）が載置してある重合室の上部に、床面から 3 m の高さに相対向するように配置されているそれぞれのノズル（内径 0.1 mm）から 5 m/秒で流出させた。両液を空中で衝突させて液滴を形成させ、 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ の雰囲気中を重合しつつ不織布上に落下させた。次いで重合途上の粒子が付着した不織布を重合室から取出し、加熱して重合を完了させた。得られた吸水材の吸水性樹脂粒子の含有量は 200 g/m^2 である。樹脂粒子の粒径は、一次粒子が $100 \sim 600 \mu\text{m}$ であり、一次粒子が凝集した凝集粒子の粒径は $300 \sim 3000 \mu\text{m}$ である。なお凝集粒子の占める比率は約 90% 以上である。また、図 5 で吸水材として用いたパルプミックスは、不織布に付着させなかった以外は上記と同様にして得た吸水性樹脂粒子と上述のフラッフパルプとを、吸水性樹脂が 200 g/m^2 、パルプが 256 g/m^2 となるように組合せて作成した。

【0015】

人工尿の吸収速度及び加圧による人工尿の放出量の測定；

中央に内径40mmの上方が開放された円筒が取り付けられており、かつ円筒で囲まれた部分に、直径5mmの7箇の貫通孔がほぼ等間隔となるように設けられているアクリル板（100×100×10mm、全重量150g）を、おむつ（180×180mm）の中央に載せ、更にこれに直径100mmで中央部に直径45mmの穴のある円板（500g）を円筒に挿通して載せる。円筒に人工尿を25ml入れ、これが吸収されるまでの時間をストップウォッチで測定する。10分後に円板及びアクリル板を取除き、濾紙（ADVANTEC No. 424, 100×100mm、東洋濾紙社製品）を20枚重ねたものを、おむつの上のアクリル板と同じ位置にのせ、更に濾紙上に4kgの重りをのせる。5分後におもりを取除き、濾紙の重量を測定して濾紙に吸収された人工尿量を測定する。上記の測定を3回反復した。結果を表-1に示す。なお吸水速度の単位は秒、放出水量の単位はgである。

【0016】

【表1】

表-1

試料	第1回		第2回		第3回	
	吸水速度	放出水量	吸水速度	放出水量	吸水速度	放出水量
図1	5.7	2.0	80.0	4.5	122.6	6.9
図2	4.8	5.0	12.2	5.0	22.9	6.0
図3	4.2	1.9	7.1	1.9	8.8	4.1
図4	5.3	10.3	11.8	9.8	18.5	10.7
図5	6.0	0.2	38.1	4.8	56.0	12.7

【0017】

図1と図2とを対比すると、吸水性樹脂粒子面を吸水面とする図1のおむつは、繊維質基材面を吸水面とする本発明に係る図2のおむつに比較して、第2回目

及び第 3 回目の吸水速度が著しく遅くなっている。また本発明に係るおむつでも、フラッフパルプ層が吸水性樹脂粒子側に配置されている図 3 のものの方が、フラッフパルプ層が繊維質基材側に配置されている図 4 のものよりも吸収速度及び放出水量のいずれにおいても優れている。図 5 は従来のおむつであり、第 2 回目及び第 3 回目の吸水速度が遅くなっている。

【0 0 1 8】

また、上記で製造した図 2 のおむつと図 5 のおむつとについて、おむつをこするように作用する力が反復して加わったときの、おむつの吸水性樹脂粒子の移動量を測定した。測定は振とう台上に、吸水性樹脂の 5 0 重量倍の水を吸収させた 1 8 0 × 1 8 0 m m のおむつをのせ、その上に、1 2 0 × 1 2 0 m m のアクリル板を半円形に湾曲させたものを、半円形の外側の中央部がおむつの中心と一致するようにのせた。半円形の内側の中央部には、おもりを支持する挿入部が設けられており、ここに 1 0 0 × 1 0 0 m m の板の中央部に支柱を取付けた T 字状のおもり (3 k g) の支柱をゆるく挿入した。振とう台が左右に振とうすると、おもりは支柱を中心にして左右に傾き、それによりアクリル板がおむつをこするように左右に移動する。振とう台を 8 0 往復 / 分で 5 分間振とうしたのち、おむつの中央部を 1 0 0 × 1 0 0 m m の大きさに切り取り、吸水性樹脂粒子の減少割合を測定した。その結果、図 2 のおむつでは吸水性樹脂の減少割合は 1 5 % であったが、図 5 のおむつでは約 2 倍の 2 9 % であった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

比較に用いた吸水性物品の層構成を示す説明図である。

【図 2】

本発明に係る吸水性物品の層構成の 1 例を示す説明図である。

【図 3】

本発明に係る吸水性物品の層構成の他の 1 例を示す説明図である。

【図 4】

本発明に係る吸水性物品の層構成の更に他の 1 例を示す説明図である。

【図 5】

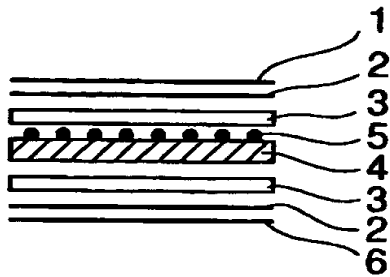
比較に用いた従来の吸水性物品の層構成を示す説明図である。

【符号の説明】

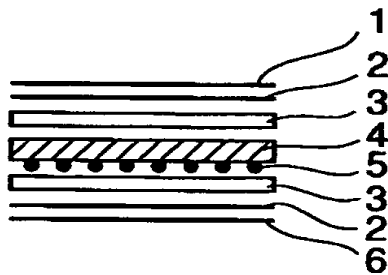
- 1 不織布
- 2 紙
- 3 フラッフパルプ
- 4 吸水材
- 5 吸水性樹脂粒子
- 6 ポリエチレンフィルム

【書類名】 図面

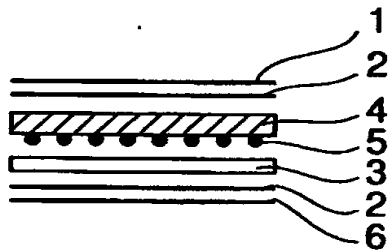
【図 1】



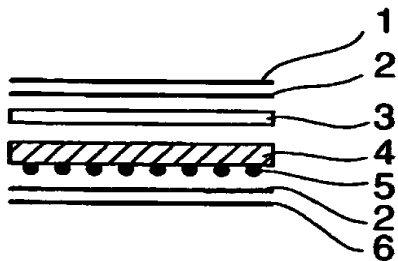
【図 2】



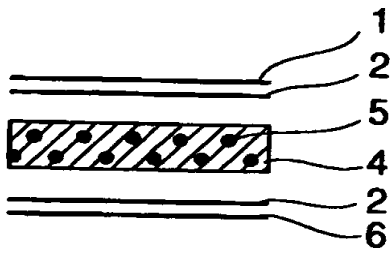
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 吸水速度が大きく、かつ吸収した水を放出することの少ない吸水性物品を提供する。

【解決手段】 気相中で、シート状繊維質基材の片面に重合途上の吸水性樹脂粒子を付着させる工程を経て製造した、片面に吸水性樹脂粒子が結着している吸水材が、その繊維質基材面が吸水面となるように配置されていて、吸収されるべき水性液体が該繊維質基材を通過して吸水性樹脂粒子と接触するように構成されていることを特徴とする。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名 三菱化学株式会社